

# Request Form for Translation

Translation Branch  
The world of foreign prior art to you.

Translations

U. S. Serial No. : 09/214,008

Requester's Name: JIRI SMETANA

Phone No. : (703) 605-1173

Fax No. : \_\_\_\_\_

Office Location: CP3-6D14

Art Unit/Org. : 1746

Group Director: \_\_\_\_\_

Is this for Board of Patent Appeals? N

Date of Request: 10/31/2000

Date Needed By: 3-4 weeks

(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

## PTO 2001-552

S.T.I.C. Translations Branch

Phone: 308-0881  
Fax: 308-0989  
Location: Crystal Plaza 3/4  
Room 2C01

### SPE Signature Required for RUSH:

### Document Identification (Select One):

\*\*(Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)\*\*

1. ☒ Patent Document No. JP 04-346428A  
Language JP  
Country Code JP  
Publication Date 4/5/96

No. of Pages \_\_\_\_\_ (filled by STIC) 11/18/93

2. ☐ Article Author \_\_\_\_\_  
Language \_\_\_\_\_  
Country \_\_\_\_\_

3. ☐ Other Type of Document \_\_\_\_\_  
Country \_\_\_\_\_  
Language \_\_\_\_\_

### Document Delivery (Select Preference):

☐ Delivery to nearest EIC/Office Date: \_\_\_\_\_ (STIC Only)

☒ Call for Pick-up 4:25 Date: 12/15 (STIC Only)

☐ Fax Back Date: \_\_\_\_\_ (STIC Only)

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?

Y (Yes/No)

Will you accept an English abstract?

N (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?

N (Yes/No)

### STIC USE ONLY

#### Copv/Search

Processor: 3H

Date assigned: 11/2

Date filled: 11/2

Equivalent found: \_\_\_\_\_ (Yes/No) (No)

Doc. No.: \_\_\_\_\_

Country: \_\_\_\_\_

Remarks: \_\_\_\_\_

#### Translation

Date logged in: 11/2

PTO estimated words: 6137

Number of pages: 19

In-House Translation Available: \_\_\_\_\_

In-House: \_\_\_\_\_ Contractor: \_\_\_\_\_

Translator: \_\_\_\_\_ Name: NLS

Assigned: \_\_\_\_\_ Priority: E

Returned: \_\_\_\_\_ Sent: 11/10/00

Returned: 12/15

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-346428

(43) 公開日 平成4年(1992)12月2日

(51) Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/302	F	7353-4M		
C 0 7 C 21/18		9280-4H		
23/02		9280-4H		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-148151

(22) 出願日 平成3年(1991)5月24日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 柳田 敏治

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外3名)

PTO 2001-552

S.T.I.C. Translations Branch

(54) 【発明の名称】 ドライエッチング方法

(57) 【要約】

【目的】 シリコン化合物層のドライエッチングにおいて、高速性、高選択性、高異方性、低ダメージ性を室温付近で達成する。

【構成】 被エッチング基板の温度を50℃以下とし、C、F等の鎖状不飽和フルオロカーボン (FC) 系化合物と、c-C、F等の環状不飽和FC系化合物を混合したエッチング・ガスを用いてSiO<sub>2</sub>層間絶縁膜をエッチングする。これらの化合物は、1分子から2個以上のCF<sub>3</sub>・を生成して高速異方性エッチングに寄与する。さらに、C/F比が高いので室温付近でも炭素系ポリマーの堆積が促進され、対レジスト選択性、対シリコン選択性が向上する。従来の選択性向上手段とは異なり、H<sub>2</sub>や炭化水素系の堆積性ガスを併用しないので、H<sup>+</sup>によるシリコン基板のダメージが防止できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 被エッチング基板の温度を50℃以下に制御し、一般式 $C_xF_y$ （ただし $x, y$ は原子数を示す自然数であり、 $x \geq 2, y \leq 2x$ の条件を満足する。）で表される鎖状不飽和フルオロカーボン系化合物と、一般式 $C_pF_q$ （ただし、 $p, q$ は原子数を示す自然数であり、 $p \geq 3, q \leq 2p-2$ の条件を満足する。）で表され、分子構造の少なくとも一部に環状部を有する環状不飽和フルオロカーボン系化合物とを含むエッチング・ガスを使用してシリコン化合物層をエッチングすること

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体装置の製造分野等において適用されるドライエッチング方法に関し、特に対レジスト選択性および対シリコン下地選択性に優れ、しかも高速でシリコン下地にダメージを与えないシリコン化合物層のドライエッチング方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年のVLSI、ULSI等にみられるように半導体装置の高集積化および高性能化が進展するに伴い、酸化シリコン（ $SiO_2$ ）に代表されるシリコン化合物層のドライエッチング方法についても技術的要求がますます厳しくなっている。まず、高集積化によりデバイス・チップの面積が拡大しウェハが大口径化していること、形成すべきパターンが高度に微細化されウェハ面内の均一処理が要求されていること、またASICに代表されるように多品種少量生産が要求されていること等の背景から、ドライエッチング装置の主流は従来のバッチ式から枚葉式に移行しつつある。この際、従来と同等の生産性を維持するためには、大幅なエッチング速度の向上が必須となる。また、デバイスの高速化や微細化を図るために不純物拡散領域の接合深さが浅くなり、また各種の材料層も薄くなっている状況下では、従来以上に対下地選択性に優れダメージの少ないエッチング技術が要求される。たとえば、半導体基板内に形成された不純物拡散領域や、SRAMの抵抗負荷素子として用いられるPMOSTランジスタのソース・ドレイン領域等にコンタクトを形成しようとする場合等に、シリコン基板や多結晶シリコン層を下地として行われる $SiO_2$ 層間絶縁膜のエッチングがその例である。さらに、対レジスト選択性の向上も重要な課題である。これは、サブミクロン・デバイスでは、レジストの後退によるわずかな寸法変換差の発生も許容されなくなっているからである。しかし、高速性、高選択性、低ダメージ性といった特性は互いに取捨選択される関係にあり、すべてを満足できるエッチング・プロセスを確立することは極めて困難である。

【0003】従来、シリコン系材料層に対して高い選択比を保ちながら $SiO_2$ 層に代表されるシリコン化合物

層をドライエッチングするには、 $CHF_3$ 、 $CF_4$ 、 $H_2$ 、混合系、 $CF_4/O_2$ 混合系、 $C_2F_6/CHF_3$ 混合系等がエッチング・ガスとして典型的に使用されてきた。これらは、いずれもC/F比（分子内の炭素原子数とフッ素原子数の比）が0.25以上のフルオロカーボン系ガスを主体としている。これらのガス系が使用されるのは、（a）フルオロカーボン系ガスに含まれるCが $SiO_2$ 層の表面でC-Oを結合を生成し、 $Si-O$ 結合を切断したり弱めたりする働きがある、（b） $SiO_2$ 層の主エッチング種である $CF_3\cdot$ （特に $n=3$ ）を生成できる、さらに（c）プラズマ中で相対的に炭素に富む状態が作り出されるので、 $SiO_2$ 中の酸素がCOまたは $CO_2$ の形で除去される一方、ガス系に含まれるC、H、F等の寄与によりシリコン系材料層の表面では炭素系のポリマーが堆積してエッチング速度が低下し、シリコン系材料層に対する高選択比が得られる、等の理由にもとづいている。なお、上記の $H_2$ 、 $O_2$ 等の添加ガスは選択比の制御を目的として用いられているものであり、それぞれ $F\cdot$ 発生量を低減もしくは増大させることができる。つまり、エッチング反応系の見掛け上のC/F比を制御する効果を有する。

【0004】これに対し、本願出願人は先に特願平2-75828号明細書において、炭素数2以上の飽和ないし不飽和の鎖状高次フルオロカーボン系ガスを使用するシリコン化合物層のドライエッチング方法を提案している。これは、 $C_2F_6$ 、 $C_3F_8$ 、 $C_4F_{10}$ 、 $C_5F_{12}$ 等の高次フルオロカーボン系ガスを使用することにより $CF_3\cdot$ を効率良く生成させ、エッチングの高速化を図ったものである。ただし、高次フルオロカーボン系ガスを単独で使用するのみでは $F\cdot$ の生成量も多くなり、対レジスト選択比および対シリコン下地選択比を十分に大きくとることができない。たとえば $C_3F_8$ をエッチング・ガスとしてシリコン基板上的 $SiO_2$ 層をエッチングした場合、高速性は達成されるものの、対レジスト選択比が1.3程度と低く、エッチング耐性が不足する他、パターン・エッジの後退により寸法変換差が発生してしまう。また、対シリコン選択比も4.1程度であるので、オーバーエッチング耐性に問題が残る。そこで、これらの問題を解決するために上記の先行技術では鎖状高次フルオロカーボン・ガス単独によるエッチングは下地が露出する直前で停止し、シリコン化合物層の残余部をエッチングする際には炭素系ポリマーの堆積を促進するためにこのガスにさらにエチレン（ $C_2H_4$ ）等の炭化水素系ガスを添加するという、2段階エッチングが行われている。これは、エッチング反応系内にC原子を補給すると共に、プラズマ中に生成する $H\cdot$ で過剰の $F\cdot$ を消費してHFに変化させ、見掛け上のC/F比を高めることを目的としているのである。

【0005】しかしながら、半導体装置のデザイン・ルールが高度に微細化されている現状では、既にエッチン

グ・マスクとの寸法変換差がほとんど許容できなくなりつつあり、上述のような2段階エッチングを行うにしても、1段目のエッチングにおける選択比をさらに向上させることが必要となる。また、今後より一層微細化が進行するに伴い、炭素系ポリマーによるパーティクル汚染の影響が深刻化することも考えられるので、2段目のエッチングにおける炭化水素系ガス等の堆積性ガスの使用量もできるだけ低減させたいところである。

【0006】かかる観点から、本発明者は先に特願平2-295225号明細書において、被処理基板の温度を50℃以下に制御した状態で、分子内に少なくとも1個の不飽和結合を有する鎖状不飽和フルオロカーボン系ガスを用いてシリコン化合物層をエッチングする技術を提案している。上記鎖状不飽和フルオロカーボン系ガスは、放電解離により理論上は1分子から2個以上のCF<sub>2</sub>・<sup>・</sup>を生成するので、SiO<sub>2</sub>を高速にエッチングすることができる。また、分子内に不飽和結合を有することから解離により高活性なラジカルを生成させ易く、炭素系ポリマーの重合が促進される。しかも、被処理基板の温度が50℃以下に制御されていることにより、上記炭素系ポリマーの堆積が促進される。したがって、対レジスト選択性および対シリコン下地選択性を向上させることができる。上記鎖状不飽和フルオロカーボン系ガスとしては、オクタフルオロブテン(C<sub>8</sub>F<sub>8</sub>)やヘキサフルオロプロペン(C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>)等を使用している。また、同明細書には、鎖状不飽和フルオロカーボン系ガス単独によるエッチングはシリコン化合物層の途中までで停止し、残余のエッチングおよびオーバーエッチングを上記の鎖状不飽和フルオロカーボン系ガスにC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>等の炭化水素系ガスを添加したガスを用いて行う技術も同時に提案している。これは、下地シリコンに対する選択性を一層向上させるために、エッチングの途中から堆積性ガスを併用しているのである。

【0007】さらに別のアプローチとして、本発明者は先に特願平3-40966号明細書において、被処理基板の温度を50℃以下に制御した状態で、分子構造の少なくとも一部に環状部を有する飽和もしくは不飽和のフルオロカーボン系化合物を使用してシリコン化合物層をエッチングする技術を提案している。これは、たとえば炭素数の同じ飽和化合物同士と比較した場合、環状化合物の方が鎖状化合物に比べてF原子数を2個少なくできることを利用して、エッチング反応系のC/F比を増大させることを意図している。上記明細書中には、環状飽和フルオロカーボン系化合物としてC<sub>6</sub>F<sub>12</sub>、C<sub>8</sub>F<sub>16</sub>、C<sub>10</sub>F<sub>20</sub>等が、また環状不飽和フルオロカーボン系化合物としてC<sub>6</sub>F<sub>10</sub>、C<sub>8</sub>F<sub>14</sub>、C<sub>10</sub>F<sub>18</sub>等が例示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、従来提案されている鎖状不飽和フルオロカーボン系ガス、もしくは

環状不飽和フルオロカーボン系ガスを使用する技術においては、これまでの説明からも明らかなように、十分な選択比を得るために実用上はH<sub>2</sub>や炭化水素系ガスと併用することが必要であった。しかし、デザイン・ルールの微細化と共に、これら添加ガスに含まれる水素の影響が無視できなくなってきた。たとえば、Applied Physics Letters 1988年第53巻18号、1735~1737ページには、水素プラズマによる単結晶シリコンの欠陥誘発が報告されている。つまり、水素プラズマ中に生成するH<sup>+</sup>はイオン半径も質量も極めて小さいため、シリコン基板へ注入されると大きな飛程で侵入し、その後のプロセスにおいて結晶欠陥を誘発する核として作用するのである。また、結晶欠陥までには至らなくとも、H<sup>+</sup>の注入により引き起こされる結晶歪みがコンタクト抵抗の増大につながることで懸念される。そこで、通常のプロセスでは、シリコン基板の表層部から数十nmの深さまでライトエッチを行い、ダメージを生じた層を除去している。

【0009】しかし、半導体装置の製造分野では前述のように枚葉処理が主流となりつつあり、ドライエッチング装置の型式としても、マグネトロン型やECR(電子サイクロトロン共鳴)型等のように高密度プラズマにより高速エッチングを行うタイプの装置が今後は主流となる。このような高密度プラズマ中にウェハが置かれた場合、炭化水素系ガスから放電解離により生成するH<sup>+</sup>がシリコン基板へ大きなダメージを与えることは十分に予測される。また、ダメージを生じた層をライトエッチにより除去するにしても、不純物拡散領域の接合深さがますます浅くなっている現状では、このような後処理によるシリコン基板の除去量も軽視できないレベルになってきている。したがって、プラズマ中にH<sup>+</sup>を発生させないガス系によりエッチングを行うことが望まれている。

【0010】この意味で、前述の特願平3-40966号明細書に提案されている環状フルオロカーボン系化合物は、添加ガスとしても有望である。それは、環状フルオロカーボン系化合物が、自身の骨格構造により高いC/F比を有しており、この添加によりエッチング反応系の見掛け上のC/F比を増大させる効果を持ち得るからである。実際、同明細書には、C<sub>6</sub>F<sub>10</sub>のような鎖状飽和フルオロカーボン系化合物にC<sub>6</sub>F<sub>12</sub>やC<sub>8</sub>F<sub>16</sub>を添加してSiO<sub>2</sub>層間絶縁膜をエッチングして良好な結果を得た旨が記載されている。

【0011】しかし、デバイス構造の三次元化に伴ってウェハの表面段差が増大している現状では、層間絶縁膜のエッチング等においても100%以上に及ぶオーバーエッチングが必要とされるケースも生じており、従来にも増して高選択性が要求されている。また、近年のドライエッチングの分野においては、ウェハを0℃以下に冷却してエッチングを行う、いわゆる低温エッチングが注目されている。これは、被エッチング材料層の深さ方

向のエッチング速度をイオン・アシスト反応により実用的なレベルに維持したまま、低温冷却によりラジカル反応を抑制または凍結して横方向のエッチング速度を低減させ、低イオン入射エネルギーでも異方性加工を可能とするものである。エッチング中のウェハ温度は特に冷却を行わなければプラズマ輻射熱や反応熱により200℃付近まで上昇するため、ウェハ温度が室温付近であっても広義の低温エッチングに含める場合がある。低温エッチングを行う場合、ウェハ冷却温度をいかに室温域に近づけるかは、プロセスの実用性やスループットを決定する極めて重要な要因である。しかし、従来の技術の大半は0℃以下の冷却を要するものであり、この点においてもさらなる改善が求められている。そこで本発明は、シリコン基板ヘダメージを惹起させることなく選択性に優れるシリコン化合物層のエッチングを室温に近い温度領域で行う方法を提供することを目的とする。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明のドライエッチング方法は、上述の目的を達成するために提案されるものであり、被エッチング基板の温度を50℃以下に制御し、一般式 $C_xF_y$ （ただし $x, y$ は原子数を示す自然数であり、 $x \geq 2, y \leq 2x$ の条件を満足する。）で表される鎖状不飽和フルオロカーボン系化合物と、一般式 $C_pF_q$ （ただし、 $p, q$ は原子数を示す自然数であり、 $p \geq 3, q \leq 2p-2$ の条件を満足する。）で表され、分子構造の少なくとも一部に環状部を有する環状不飽和フルオロカーボン系化合物とを含むエッチング・ガスを使用してシリコン化合物層をエッチングすることを特徴とするものである。

【0013】本発明においてエッチング・ガス的一方の主体をなす鎖状不飽和フルオロカーボン系化合物 $C_xF_y$ は、C原子数 $x$ が2以上のいわゆる高次フルオロカーボンである。C原子数 $x$ の上限は、上記鎖状化合物を気化させた状態でエッチング反応系に導入し得る限りにおいて、特に限定されるものではない。F原子数 $y$ は $y \leq 2x$ の条件を満足することから、上記鎖状不飽和フルオロカーボン系化合物は分子内に少なくとも1個の不飽和結合を有する。上記鎖状不飽和フルオロカーボン系化合物は、鎖状飽和フルオロカーボン系化合物に比べてC/F比（C原子数とF原子数の比）が高く、また不飽和結合の開裂により炭素系ポリマーの重合を促進するのに有利なモノマーを生成することから、相対的に炭素系ポリマーを堆積させ易くF $\cdot$ の影響を減じたエッチングを可能とする。不飽和結合の種類および数は特に限定されるものではないが、放電解離によりプラズマ中に1分子から2個以上の $C_2F_2$ が生成でき、かつ炭素系ポリマーの過度な堆積によりエッチング速度を低下させない範囲で選択することが望ましい。炭素骨格の構造は特に限定されるものではなく、直鎖状であっても分枝状であっても良い。

【0014】本発明においてエッチング・ガスの他方の主体をなす環状不飽和フルオロカーボン系化合物は、分子構造の少なくとも一部に環状部を形成する必要からC原子数 $p$ は3以上である。またF原子数 $q$ が $q \leq 2p-2$ の条件を満足することから、分子構造内に少なくとも1個の不飽和結合を有している。C原子数 $p$ の上限は、上記鎖状化合物を気化させた状態でエッチング反応系に導入でき、かつ製造が技術的に可能でかつ安定に存在し得る化合物であれば、特に限定されるものではない。不飽和結合の種類や数も特に限定されるものではないが、分子内に余り多くの不飽和結合が存在してC/F比が極端に増大することは好ましくない。たとえば、特公平1-60938号公報には、炭素6員環に3個の二重結合を有するヘキサフルオロベンゼン（ $C_6F_6$ ；C/F比=1）が単独では $SiO_2$ のエッチング・ガスを構成し得ない旨が言及されている。それは、 $C_6F_6$ がプラズマ中に著しく多量の $CF_2$ を発生する結果、炭素系ポリマーの重合が過度に促進されてエッチング反応が進行しないからである。上記公報では、この $CF_2$ の発生を抑制するために、あらゆるフルオロカーボン系ガスの中で最もC/F比の低い $CF_4$ を混合し、 $SiO_2$ のエッチングを可能としている。なお、上記不飽和フルオロカーボン系化合物は、不飽和環に $CF_2$ のような飽和鎖が結合しているもの、不飽和環に $CF_2=C$ のような不飽和鎖が結合しているもの、飽和環に $CF_2=C$ のような不飽和鎖が結合しているもの等であっても良い。

【0015】さらに本発明では、エッチング中の被エッチング基板の温度を50℃以下に制御する。この温度制御は室温域で行っても、あるいは一般に低温エッチングと称される0℃以下の温度域で行っても良いが、いずれにしても従来の技術よりは遙かに高温域でエッチングを行える点が本発明のメリットである。通常、ドライエッチングの過程では冷却を特に行わなければ被エッチング基板の温度は200℃程度にも上昇する。しかし、温度を50℃以下に制御すれば、蒸気圧の低下により効率良く炭素系ポリマーを堆積させることができる。

#### 【0016】

【作用】本発明で使用される鎖状不飽和フルオロカーボン系化合物の1分子からは、理論上は2個以上の $CF_2$ が生成する。したがって、同じガス圧下では $CF_4$ 、 $H_2$ 、 $CF_2$ 、 $H_2$ といった従来公知のガスを使用した場合と比べてプラズマ中における $CF_2$ の絶対量が多くなり、高速エッチングが可能となる。また、放電解離によりモノラジカル、あるいは条件によりカルベン等の高活性なビラジカルが生成し、これらが不飽和結合中の $\pi$ 電子系を攻撃することにより炭素系ポリマーの重合が促進される。

【0017】しかし、上述のようないわゆる高次フルオロカーボンを使用すれば、当然のことながらプラズマ中

における $F^{\cdot}$ の生成量も多くなる。従来は、エッチング反応系の $C/F$ 比を増大させるために $H_2$ や炭化水素系ガスを添加していたが、本発明では分子構造の少なくとも一部に環状部を有する環状不飽和フルオロカーボン系化合物を添加する。すなわち、 $H^{\cdot}$ で $F^{\cdot}$ を捕捉することにより $C/F$ 比を増大させるのではなく、炭素骨格の異なる化合物を使用することにより同様の効果を得るのである。このようなことが可能となるのは、上記環状不飽和フルオロカーボン系化合物のフッ素原子数が、炭素数と不飽和結合の種類および数が同じ鎖状不飽和フルオロカーボン系化合物に比べて2個以上少ないからである。また、この環状不飽和フルオロカーボン系化合物は、前述の鎖状不飽和フルオロカーボン系化合物と同様に炭素系ポリマーの重合を促進する作用を有する。

【0018】上記炭素系ポリマーは、50℃以下に温度制御された被エッチング基板上に堆積するが、単結晶シリコンや多結晶シリコン等のシリコン系材料層の表面やレジスト・パターンの表面ではイオン衝撃等によっても容易には除去されない。しかし、 $SiO_2$ 等のシリコン化合物層の表面では層内に含まれる酸素がスパッタ・アウトされて炭素系ポリマーの分解に寄与するため、容易に除去される。したがって、炭素系ポリマーの堆積が増加すれば、対レジスト選択性および対シリコン下地選択性が向上する。ただし、本発明ではシリコン化合物層のエッチング種である $CF_4^{\cdot}$ の絶対量は増加しているので、炭素系ポリマーの堆積が促進されても何らエッチング速度が低下することはない。しかも、本発明ではエッチング・ガス中に $H^{\cdot}$ を発生させる化合物が添加されていないので、 $H^{\cdot}$ の注入によりシリコン基板の欠陥が発生する虞れもない。従来は、シリコン基板の表層部に形成されたダメージ層を除去するためにライトエッチを行っていたが、本発明によればこれは不要となる。このように、本発明によれば高下地選択性、高レジスト選択性、高異方性、高速性等、ドライエッチングに対するあらゆる要求を満足しながらシリコン化合物層のエッチングを行うことが可能となる。

#### 【0019】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について説明する。なお以下の明細書中では、環状部を有する環状不飽和フルオロカーボン系化合物を示す場合に、鎖状不飽和フルオロカーボン系化合物との混同を避けるために組成式の頭に環状(cyclic)であることを表すc-を付して表記する。

#### 【0020】実施例1

本実施例は、本発明をコンタクト・ホール加工に適用し、ヘキサフルオロプロペン( $C_3F_6$ )とヘキサフルオロシクロブテン( $c-C_4F_6$ )との混合ガスを用いて $SiO_2$ 層間絶縁膜をエッチングした例である。本実施例においてエッチング・サンプルとして使用した被エッチング基板(ウェハ)は、予め不純物拡散領域が形成

された単結晶シリコン基板上に $SiO_2$ 層間絶縁膜が形成され、さらに該 $SiO_2$ 層間絶縁膜のエッチング・マスクとしてレジスト・パターンが形成されてなるものである。上記ウェハを、マグネトロンRIE(反応性イオン・エッチング)装置のウェハ載置電極上にセットした。ここで、上記ウェハ載置電極は冷却配管を内蔵しており、装置外部に接続されるチラー等の冷却設備から該冷却配管に冷媒を供給して循環させることにより、エッチング中のウェハ温度を50℃以下に制御することが可能となされているものである。ここでは、冷媒としてエタノールを使用し、エッチング中のウェハ温度が20℃に維持されるようにした。この状態で、一例として $C_3F_6$ 流量45SCCM、 $c-C_4F_6$ 流量5SCCM、ガス圧2Pa、RFパワー密度2.0W/cm<sup>2</sup>、磁場強度150Gaussの条件でエッチングを行った。

【0021】上述のエッチング過程では、 $C_3F_6$ および $c-C_4F_6$ が放電解離してプラズマ中に大量に生成する $CF_4^{\cdot}$ により、 $SiO_2$ 層間絶縁膜のエッチングがイオン・アシスト反応を主体とする機構により高速に進行した。このとき、レジスト・パターンの表面においては $C_3F_6$ および $c-C_4F_6$ に由来して炭素系ポリマーが効率良く堆積したが、 $SiO_2$ 層間絶縁膜の表面では自身のエッチング除去に伴って炭素系ポリマーも除去された。その結果、堆積性ガスを添加したりエッチング条件を途中で切り換える等の操作が行われていないにもかかわらず、良好な異方性形状を有するコンタクト・ホールが形成された。このプロセスにおける対レジスト選択比は3:5、対シリコン選択比は約1.5であった。上述の対レジスト選択比が得られたことにより、寸法変換差は従来と比べて大幅に低減された。また、上述のように高い対シリコン選択比が得られたことにより、50%ものオーバーエッチングを行っても単結晶シリコン基板および不純物拡散領域のダメージは最小限に抑制された。上記の選択比の各値は、 $C_3F_6/C_4H_8$ 混合ガスのようにHを含む堆積性ガスが添加されてなるエッチング・ガスを使用した場合の選択比と同等であった。しかし、本実施例ではプラズマ中に $H^{\cdot}$ が生成しないため、サーマル・ウェーブ法により評価した基板ダメージは従来の1/2程度に抑えられていた。また、エッチング後のウェハの断面を透過型電子顕微鏡で観察したところ、従来、Hを含有するエッチング・ガスでエッチングを行った場合に不純物拡散領域の表層部に特徴的にみられた結晶歪みが、本実施例では全くみられなかった。

【0022】なお、比較のために上述の $C_3F_6$ の代わりに鎖状飽和フルオロカーボン系化合物である $C_3F_8$ を使用し、同様の放電条件でエッチングを行ったが、同等の選択比を得るためにはウェハを0℃に冷却する必要があった。これは、 $C_3F_8$ が炭素系ポリマーを生成せず、 $c-C_4F_6$ のみがその形成に関与しているため、効率良く炭素系ポリマーを堆積させるためにはウェハを

さらに20℃低温化する必要があったからである。

#### 【0023】実施例2

本実施例も実施例1と同様、C、F、とc-C、F、との混合ガスを用いたSiO<sub>2</sub>層間絶縁膜のエッチング例である。ただし、下地である単結晶シリコン基板に対する選択性をより一層向上させるために、ジャスト・エッチング工程とオーバーエッチング工程との間でC、F、とc-C、F、の流量比を変化させた。本実施例で使用したウェハは、実施例1で使用了のものと同様である。上記ウェハを、マグネトロンRIE装置にセットし、一例としてC、F、流量46SCCM、c-C、F、流量4SCCM、ガス圧2Pa、RFパワー密度2.0W/cm<sup>2</sup>、磁場強度150Gauss、ウェハ温度30℃の条件でSiO<sub>2</sub>層間絶縁膜をまずジャスト・エッチング付近までエッチングした。ここで言うジャスト・エッチングとは、ウェハ面内において最初に下地の単結晶シリコン基板が露出した状態を指す。

【0024】次に、一例としてC、F、流量30SCCM、c-C、F、流量20SCCM、ガス圧2Pa、RFパワー密度1.5W/cm<sup>2</sup>、磁場強度150Gauss、ウェハ温度30℃の条件でオーバーエッチングを行った。上述の各工程におけるエッチング反応の進行および炭素系ポリマーの堆積機構は、基本的には実施例1で上述したとおりである。ただし、オーバーエッチング工程ではジャスト・エッチングまでの工程に比べてc-C、F、の流量が大幅に増大されており、相対的にF、を減少させ、かつ炭素系ポリマーの堆積を促進する条件が設定されている。しかも、RFパワー密度を下げた

射イオン・エネルギーを低減させている。この結果、実施例1よりもさらにウェハ温度が高いにもかかわらず、十分な高選択性が達成された。

【0025】以上、本発明を2つの実施例にもとづいて説明したが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではなく、たとえばエッチング速度の制御を目的としてエッチング・ガスにO<sub>2</sub>を添加したり、あるいはスパッタリング効果、希釈効果、冷却効果等を期待する意味でHe、Ar等の希ガスを適宜添加しても良い。さらに、被エッチング材料層は上述のSiO<sub>2</sub>に限られるものではなく、PSG、BSG、BPSG、AsSG、AsPSG、AsBSG、SiN等であっても良い。

#### 【0026】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明では鎖状不飽和フルオロカーボン系化合物に環状不飽和フルオロカーボン系化合物を添加してなるエッチング・ガスを使用してシリコン化合物層のエッチングを行う。かかるエッチング・ガスは、CF<sub>3</sub>・の大量生成により高速エッチングを可能とする他、C/F比を増大させて室温付近でも炭素系ポリマーの堆積を促進し、対下地選択性および対レジスト選択性を向上させる。しかも、従来の選択性の向上手段とは異なり、プラズマ中にH<sup>+</sup>を生成し得る化合物を添加していないので、シリコン基板に欠陥を発生させる虞れがなく、またダメージ層を除去するためのライトエッチも不要となる。したがって本発明は、微細なデザイン・ルールにもとづいて設計され、高集積度と高性能を有する半導体装置の製造に極めて好適である。

PTO 2001-552

CY=JP DATE=19921202 KIND=A  
PN=04346428

DRY ETCHING METHOD  
[Dorai etchingu hoho]

Toshiharu Yanagida

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D.C. December 2000

Translated by: Diplomatic Language Services, Inc.



PUBLICATION COUNTRY	(19): JP
DOCUMENT NUMBER	(11): 04346428
DOCUMENT KIND	(12): A (13):
PUBLICATION DATE	(43): 19921202
PUBLICATION DATE	(45):
APPLICATION NUMBER	(21): 03148151
APPLICATION DATE	(22): 19910524
ADDITION TO	(61):
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51): H01L 21/302; C07C 21/18; 23/02
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):
PRIORITY COUNTRY	(33):
PRIORITY NUMBER	(31):
PRIORITY DATE	(32):
INVENTOR	(72): YANAGIDA, TOSHIHARU
APPLICANT	(71): SONY CORPORATION
TITLE	(54): DRY ETCHING METHOD
FOREIGN TITLE	[54A]: DORAI ETCHINGU HOHO

Title of the Invention

/1\*

Dry etching method

Claim

/2

(Claim 1) A dry etching method, comprising etching a silicon compound layer, controlling the temperature of the etched substrate to 50°C or lower, and using an etching gas containing an unsaturated chain fluorocarbon compound represented by the general formula  $C_xF_y$  (where x and y are natural numbers indicating the number of atoms and satisfy the conditions of  $x \geq 2$ ,  $y \leq 2x$ ), and an unsaturated cyclic fluorocarbon compound represented by the general formula  $C_pF_q$  (where p and q are natural numbers indicating the number of atoms and satisfy the conditions of  $p \geq 3$ ,  $q \leq 2p-2$ ) and having a ring in at least part of the molecular structure.

Detailed Explanation of the Invention

(Industrial Field of Application)

The present invention relates to a dry etching method that is applied in the semiconductor device manufacturing field and the like, and in particular, it relates to a method of dry etching of a silicon compound layer, which is superior in resist selectivity and silicon undercoating selectivity, and moreover is high speed and does not damage the silicon undercoating.

(Prior Art)

Pursuant to the advancement of high-scale integration and increase

---

\*Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

of performance of semiconductor devices as is seen in the recent VLSI, ULSI, and the like, the technical requirements for methods of dry etching of silicon compound layers represented by silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ) also have become even more strict. First, the mainstream of dry etching apparatuses is transitioning from the batch type of the past to the sheet type, backed up by the fact that the surface areas of devices and chips are enlarged and wafers are increased in aperture due to high-scale integration, the fact that patterns to be formed are highly microminiaturized and uniform processing of the wafer surfaces is required, and the fact that production of many varieties in small quantities is required as represented by ASICs. At this time, in order to maintain equal productivity with the past, great improvement of etching speed has become necessary. Also, given the situation that the bonding depths of impurity diffusion regions are becoming shallower and the various material layers also are becoming thinner in order to devise acceleration and microminiaturization of devices, etching technologies that are more superior in undercoating selectivity and less damaging than in the past are required, for example, when attempting to form contacts such as in impurity diffusion regions formed within semiconductor substrates and in source/drain regions of PMOS transistors used as resistance load elements of SRAMs and the like, etching of the  $\text{SiO}_2$  interlayer insulation film, which is performed with the silicon substrate or polycrystalline silicon layer as undercoating, is one example of that. Furthermore, improvement of the resist selectivity ratio also is an important issue. This is because, with submicron devices, the occurrence of slight dimensional changes due to retreating of the resist

has come not to be allowed. However, the characteristics of high speed, high selectivity, and low damage are in a mutually exclusive relationship, and the establishment of an etching process that can satisfy all is extremely difficult.

In the past, in order to perform dry etching of a silicon compound layer represented by a  $\text{SiO}_2$  layer while maintaining a high selectivity ratio with respect to the silicon material layer,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  mixed system,  $\text{CF}_4/\text{O}_2$  mixed system,  $\text{C}_2\text{F}_6/\text{CHF}_3$  mixed system, and the like have been used traditionally as etching gases. These all mainly have fluorocarbon gases with a C/F ratio (ratio of the number of carbon atoms to the number of fluorine atoms in the molecule) at or above 0.25. The reasons why these gas systems are used are: (a) the C contained in the fluorocarbon gases works to generate C-O bonds on the surface of the  $\text{SiO}_2$  layer and to cut and weaken the Si-O bonds; (b) they can produce  $\text{CF}_n^+$  (particularly  $n = 3$ ) which is the main etching seed of the  $\text{SiO}_2$  layer; and furthermore (c) because a relatively carbon-rich state is created in the plasma, the oxygen in the  $\text{SiO}_2$  is removed in the form of CO or  $\text{CO}_2$ , meanwhile, carbon polymers are accumulated on the surface of the silicon material layer by the contributions of the C, H, F, and the like contained in the gas systems, and the etching speed is lowered and a high selectivity ratio with respect to the silicon material layer can be obtained. The abovementioned additive gases with  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , and the like are used for the purpose of control of the selectivity ratio, and they can respectively reduce or increase the quantity of  $\text{F}^{\text{(illegible)}}$  generated. In other words, they have the effect of controlling the apparent C/F ratio of the etching reaction system.

As opposed to this, the present applicant has previously proposed in the specification of Japanese Patent Application No. 2-75828 a method of dry etching of silicon compounds that uses saturated and unsaturated high-order chain fluorocarbon gases with two or more carbon atoms. This attempts acceleration of etching where  $\text{CF}_n^+$  is produced with good efficiency by the use of high-order fluorocarbon gases such as  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$ ,  $\text{C}_4\text{F}_{10}$ , and  $\text{C}_4\text{F}_8$ . However, simply when using a high-order fluorocarbon gas alone, the quantity of  $\text{F}^{[\text{illegible}]}$  produced becomes greater, and a sufficiently large resist selectivity ratio and silicon undercoating selectivity ratio cannot be obtained. For example, when the  $\text{SiO}_2$  layer on the silicon substrate was etched with  $\text{C}_3\text{F}_8$  as the etching gas, acceleration may be achieved, but the resist selectivity ratio is as much as 1.3 lower, and the etching tolerance is insufficient, and in addition, a dimensional change gets caused by retreating of the pattern edge. Also, because the silicon selectivity ratio is as much as 4.1, the problem of over-etching tolerance remains. Therefore, in order to solve these problems, in the abovementioned prior art, two-stage etching is performed, where etching with the high-order chain fluorocarbon gas alone is stopped immediately before the undercoating is exposed, and when etching the remaining part of the silicon compound layer, a hydrocarbon gas such as ethylene ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) is further added to this gas in order to promote accumulation of carbon polymers. This is for the purpose of raising the apparent C/F ratio by supplementing the C atoms in the etching reaction system, as well as consuming the excess  $\text{F}^{[\text{illegible}]}$  with the  $\text{H}^{[\text{illegible}]}$  produced in the plasma and converting them to HF.

However, in the present situation where semiconductor device design

rules are highly microminiaturized, it is coming to the point where dimensional changes with the etching masks are substantially not allowed, /3 and even given that two-stage etching such as described above is performed, it has become necessary to further improve the selectivity ratio in the first stage of etching. Also, because it is believed that the influence of particle contamination due to carbon polymers will become more severe pursuant to the further progress of microminiaturization in the future, it is at the point where the quantity of accumulating gas such as hydrocarbon gas used in the second stage of etching also should be reduced to the extent possible.

From such viewpoints, the present inventor has previously proposed in the specification of Japanese Patent Application No. 2-295225 technology that etches a silicon compound layer in a state controlling the temperature of the processed substrate to 50°C or lower and using an unsaturated chain fluorocarbon gas having at least one unsaturated bond in the molecule. Because the abovementioned unsaturated chain fluorocarbon gas in theory generates two or more  $CF_n^+$  from one molecule by discharge dissociation, it can etch the  $SiO_2$  at high speed. Also, because it has an unsaturated bond in the molecule, it easily produces highly active radicals by dissociation, and polymerization of carbon polymers is promoted. Moreover, by the fact that the temperature of the processed substrate is controlled to 50°C or lower, accumulation of the abovementioned carbon polymers is promoted. Accordingly, the resist selectivity and silicon undercoating selectivity can be improved. As the abovementioned unsaturated chain fluorocarbon gases, octafluorobutene ( $C_4F_8$ ), hexafluoropropene ( $C_3F_6$ ), and the like are used. Also, in the same

specification, there also is proposed technology that stops etching by the unsaturated chain fluorocarbon gas alone at the middle of the silicon compound layer, and performs etching of the remainder as well as over-etching using a gas having added a hydrocarbon gas such as  $C_2H_4$  to the abovementioned unsaturated chain fluorocarbon gas. This combines the use of the accumulating gas from the middle point of etching in order to further improve the selectivity with respect to the undercoating of silicon.

Furthermore, as a separate approach, the present inventor has previously proposed in the specification of Japanese Patent Application No. 3-40966 technology that etches a silicon compound layer in a state controlling the temperature of the processed substrate to  $50^\circ C$  or lower and using a saturated or unsaturated fluorocarbon compound having a ring in at least part of the molecular structure. This intends to increase the C/F ratio of the etching reaction system by utilizing the fact that, for example, when comparing between saturated compounds having the same number of carbon atoms, the cyclic compound can make the number of F atoms two less compared with the chain compound. In the abovementioned specification, examples are given with  $C_3F_6$ ,  $C_4F_8$ ,  $C_5F_{10}$ , and the like as saturated cyclic fluorocarbon compounds, and  $C_3F_4$ ,  $C_4F_6$ ,  $C_5F_8$ , and the like as unsaturated cyclic fluorocarbon compounds.

(Problems that the Invention is to Solve)

Incidentally, in the technologies proposed in the past that use unsaturated chain fluorocarbon gases or unsaturated cyclic fluorocarbon gases, as is clear from the explanation up to here, in practice it was necessary to combine the use of  $H_2$  and hydrocarbon gases in order to ob-

tain a sufficient selectivity ratio. However, together with the microminiaturization of design rules, the influence of hydrogen contained in these additive gases can no longer be ignored. For example in Applied Physics Letters, Vol. 53, No. 18 (1988), pp. 1735-1737, the inducement of defects in monocrystalline silicon by hydrogen plasma has been reported. That is, because both the ion diameter and the mass of the  $H^+$  produced in the hydrogen plasma are extremely small, when they are injected into the silicon substrate, they penetrate with great range, and they act as nuclei to induce crystal defects in later processes. Also, even if they do not lead to crystal defects, there is a concern that crystal strain caused by injection of  $H^+$  may be connected to increase of contact resistance. Therefore, in ordinary processes, light etching is performed to a depth of several tens of nm from the surface layer of the silicon substrate, and the damaged layer is removed.

However, in the semiconductor device manufacturing field, sheet processing is becoming the mainstream as described before, and even when in the form of a dry etching apparatus, an apparatus of the type that performs high-speed etching with high-density plasma, such as the magnetron and ECR (Electron Cyclotron Resonance) type, will become the mainstream in the future. It is sufficiently predictable that when a wafer is placed in such high-density plasma, the  $H^+$  generated by discharge dissociation from the hydrocarbon gas will render great damage to the silicon substrate. Also, even given that the damaged layer is removed by light etching, in the present situation where the bonding depths of impurity diffusion regions are becoming shallower, the quantity of silicon substrate removed by such postprocessing has come to



a level that cannot be treated lightly. Accordingly, it is desired that etching be performed with a gas system that does not cause  $H^+$  in the plasma.

In this sense, the cyclic fluorocarbon compound proposed in the specification of Japanese Patent Application No. 3-40966 described before is promising as an additive gas. That is because the cyclic fluorocarbon compound has a high C/F ratio due to its inherent skeletal structure, and the addition of this can have the effect of increasing the apparent C/F ratio of the etching reaction system. In fact, in the same specification, it is described to the effect that good results were obtained by etching a  $SiO_2$  interlayer insulation film by adding  $C_4F_8$  or  $C_4F_6$  to a saturated chain fluorocarbon compound such as  $C_3F_8$ .

However, in the present situation where surface stepping of wafers is increased pursuant to making device structures three-dimensional, there are also cases of over-etching extending to 100% or higher even in etching and the like of interlayer insulation films, and even higher selectivity than in the past is required. Also, in the dry etching field of late, so-called low-temperature etching, which performs etching while cooling the wafer to  $0^\circ C$  or lower, is attracting attention. This lowers the etching speed in the horizontal direction of the etched material layer by controlling or freezing the radical reaction by low-temperature cooling, while keeping the etching speed in the depth direction to a practical level by ion assisted reaction, and enables anisotropic processing even with low-ion injection energy. Because the wafer temperature during etching rises up to nearly  $200^\circ C$  by the heat of plasma radiation and the heat of the reaction, especially if cooling is

/4

not performed, even when the wafer temperature is near room temperature, it may be included in low-temperature etching in the broad sense. When performing low-temperature etching, how to make the wafer cooling temperature come close to the room temperature region is an extremely important factor for determining the practicality and the throughput of the process. However, the majority of the technologies of the past require cooling to 0°C or lower, and further improvements are sought in this point as well. Therefore, the purpose of the present invention is to provide a method that can perform etching of a silicon compound layer in a temperature region near room temperature and is superior in selectivity without inducing damage to the silicon substrate.

(Means of Solving the Problems)

The dry etching method of the present invention is proposed in order to achieve the purpose described above, and it comprises etching a silicon compound layer, controlling the temperature of the etched substrate to 50°C or lower, and using an etching gas containing an unsaturated chain fluorocarbon compound represented by the general formula  $C_xF_y$  (where  $x$  and  $y$  are natural numbers indicating the number of atoms and satisfy the conditions of  $x \geq 2$ ,  $y \leq 2x$ ), and an unsaturated cyclic fluorocarbon compound represented by the general formula  $C_pF_q$  (where  $p$  and  $q$  are natural numbers indicating the number of atoms and satisfy the conditions of  $p \geq 3$ ,  $q \leq 2p-2$ ) and having a ring in at least part of the molecular structure.

The unsaturated chain fluorocarbon compound  $C_xF_y$  which serves as one of the main elements of the etching gas in the present invention is a so-called high-order fluorocarbon with the number of C atoms  $x$  being two

or more. The upper limit of the number of C atoms  $x$  is not particularly limited within the limit that the abovementioned chain compound can be introduced into the etching reaction system in gasified state. Because the number of F atoms  $y$  satisfies the condition that  $y \leq 2x$ , the abovementioned unsaturated chain fluorocarbon compound has at least one unsaturated bond in the molecule. The abovementioned unsaturated chain fluorocarbon compound has a higher C/F ratio (ratio of the number of C atoms to the number of F atoms) than saturated chain fluorocarbon compounds, and because it creates free monomers for promoting polymerization of carbon polymers by cleavage of the unsaturated bond, it relatively easily accumulates carbon polymers and enables etching with reduced influence of F<sup>[illegible]</sup>. The type and number of unsaturated bonds are not particularly limited, but it is desirable that they be selected within a range that two  $CF_n^+$  can be produced from one molecule by plasma dissociation, and the etching speed is not lowered due to excessive accumulation of carbon polymers. The structure of the carbon skeleton is not particularly limited, and it may be linear or branched.

The unsaturated cyclic fluorocarbon compound which serves as the other main element of the etching gas in the present invention has a number of C atoms  $p$  being three or more, from the need to form a ring in at least part of the molecular structure. Also, because the number of F atoms  $q$  satisfies the condition that  $q \leq 2p-2$ , there is at least one unsaturated bond in the molecular structure. The upper limit of the number of C atoms  $p$  is not particularly limited as long as the abovementioned chain compound can be introduced into the etching reaction system in gasified state, and it is a compound that can be

manufactured technologically and is present with stability. The type and number of unsaturated bonds also are not particularly limited, but when too many unsaturated bonds are present in the molecule, the C/F ratio is extremely increased and is not preferable. For example, in the publication of Japanese Examined Patent No. 1-60938, reference is made to the effect that a SiO<sub>2</sub> etching gas cannot be constituted simply with hexafluorobenzene (C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>; C/F ratio = 1) which has three double bonds in a six-carbon ring. That is because a markedly large quantity of CF<sub>n</sub><sup>+</sup> is generated in the C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> plasma, as a result of which polymerization of carbon polymers is promoted to excess and the etching reaction does not progress. In the above publication, etching of SiO<sub>2</sub> is made possible by mixing CF<sub>4</sub>, which has the lowest C/F ratio among all the fluorocarbon gases, in order to control the generation of this CF<sub>n</sub><sup>+</sup>. The abovementioned unsaturated fluorocarbon compound may be one having a saturated chain such as CF<sub>3</sub> - bonded to an unsaturated ring, one having an unsaturated chain such as CF<sub>2</sub> = CF - bonded to an unsaturated ring, one having an unsaturated chain such as CF<sub>2</sub> = CF - bonded to a saturated ring, and the like.

Furthermore, in the present invention, the temperature of the etched substrate during etching is controlled to 50°C or lower. This temperature control may be performed in the room temperature region or in a temperature region at 0°C or lower, which is generally called low-temperature etching. Whichever it is, the point that etching can be performed at a vastly higher temperature region than by the prior art is a merit of the present invention. Ordinarily, in the dry etching process, if cooling is not particularly performed, the temperature of

the etched substrate rises to as much as 200°C. However, if the temperature is controlled to 50°C or lower, carbon polymers can be accumulated with good efficiency by the lowering of vapor pressure.

(Operation)

From one molecule of the unsaturated chain fluorocarbon compound used in the present invention, theoretically two  $\text{CF}_n^+$  are generated. Accordingly, under the same gas pressure, the absolute quantity of  $\text{CF}_n^+$  in the plasma becomes greater compared with the case when using well-known gases of the past such as  $\text{CF}_3\text{H}$  and  $\text{CF}_2\text{H}_2$ , and etching at higher speed becomes possible. Also, mono-radicals, or highly active bi-radicals such as carbene according to conditions, are produced by discharge dissociation, and polymerization of carbon polymers is promoted by their impacting the  $\pi$  electron system within the unsaturated bond.

However, if a so-called high-order fluorocarbon such as described above is used, while it is obvious, the quantity of  $\text{F}^{[\text{illegible}]}$  produced in the plasma also becomes greater. In the past,  $\text{H}_2$  and hydrocarbon gases were added in order to increase the C/F ratio in the etching reaction system, but in the present invention, an unsaturated cyclic fluorocarbon compound having a ring in at least part of the molecular structure is added. That is, not only is the C/F ratio increased by capturing  $\text{F}^{[\text{illegible}]}$  with  $\text{H}^{[\text{illegible}]}$ , but also the same effect is obtained by using compounds with different carbon skeletons. The reason why such becomes possible is because the number of fluorine atoms in the abovementioned unsaturated cyclic fluorocarbon compound is two or more less than that of the unsaturated chain fluorocarbon compound which has the same number of carbon atoms and the same type and number of unsaturated bonds. Also,

/5

this unsaturated cyclic fluorocarbon compound has the action of promoting polymerization of carbon polymers in the same manner as the unsaturated chain fluorocarbon compound described before.

The abovementioned carbon polymers are accumulated on the etched substrate which is temperature controlled to 50°C or lower, but they are not easily removed by ion impact and the like on the surface of a silicon material layer such as monocrystalline silicon or polycrystalline silicon, or on the surface of a resist pattern. However, on the surface of a silicon compound layer such as SiO<sub>2</sub>, they are easily removed because the oxygen contained inside the layer is sputtered out and contributes to the breakdown of the carbon polymers. Accordingly, if the accumulation of carbon polymers is increased, the resist selectivity and the silicon undercoating selectivity are improved. However, in the present invention, because the absolute quantity of CF<sub>n</sub><sup>+</sup>, which is the etching seed of the silicon compound layer, is increased, there is no lowering of the etching speed whatsoever even when the accumulation of carbon polymers is promoted. Moreover, in the present invention, because compounds that generate H<sup>+</sup> in the etching gas are not added, there also is no worry that defects will be caused due to injection of H<sup>+</sup>. In the past, light etching has been performed in order to remove the damaged layer formed on the surface layer of the silicon substrate, but by the present invention, this becomes unnecessary. Thus, by the present invention, it becomes possible to perform etching of a silicon compound layer while satisfying all requirements for dry etching, such as high undercoating selectivity, high resist selectivity, high anisotropy, and high speed.

### (Working Examples)

Below, specific working examples of the present invention are explained. In the specification below, when indicating the unsaturated cyclic fluorocarbon compound having a ring, it is indicated by assigning "c-" representing that it is cyclic to the front of the formula in order to avoid confusion with the unsaturated chain fluorocarbon compound.

#### Working Example 1

The present working example is an example where the present invention is applied to the contact hole process, and a  $\text{SiO}_2$  interlayer insulation film is etched using a mixed gas of hexafluoropropene ( $\text{C}_3\text{F}_6$ ) and hexafluorocyclobutene (c- $\text{C}_4\text{F}_6$ ). In the present working example, the etched substrate (wafer) used as the etching sample has a  $\text{SiO}_2$  interlayer insulation film formed on a monocrystalline silicon substrate with an impurity diffusion region formed in advance, and furthermore it has a resist pattern formed as an etching mask of that  $\text{SiO}_2$  interlayer insulation film. The abovementioned wafer is set on top of the wafer mounting electrode of a magnetron RIE (Reactive Ion Etching) apparatus. Here, the abovementioned wafer mounting electrode has a cooling conduit inside, and it is made capable of controlling the wafer temperature during etching to  $50^\circ\text{C}$  or lower by supplying a coolant to that cooling conduit from cooling equipment such as a chiller being connected to the outside of the apparatus and circulating. Here, ethanol is used as the coolant such that the wafer temperature during etching is kept at  $20^\circ\text{C}$ . In this state, etching was performed under conditions of  $\text{C}_3\text{F}_6$  flow rate 45 SCCM, c- $\text{C}_4\text{F}_6$  flow rate 5 SCCM, gas pressure 2 Pa, RF power density  $2.0 \text{ W/cm}^2$ , and magnetic field strength 150 Gauss as one example.

In the etching process described above, etching of the  $\text{SiO}_2$  interlayer insulation film progressed at high speed by a mechanism mainly being an ion assisted reaction by the  $\text{CF}_n^+$  produced in large quantities in the plasma by discharge dissociation of the  $\text{C}_3\text{F}_6$  and the  $\text{c-C}_4\text{F}_6$ . At this time, on the surface of the resist pattern, carbon polymers originating from the  $\text{C}_3\text{F}_6$  and the  $\text{c-C}_4\text{F}_6$  were accumulated with good efficiency, but on the surface of the  $\text{SiO}_2$  interlayer insulation film, the carbon polymers also were removed pursuant to the etching removal itself. As a result, contact holes having good anisotropic shape were formed despite that operations such as adding accumulating gas and switching etching conditions mid-course were not performed. The resist selectivity ratio in this process was 3.5, and the silicon selectivity ratio was about 15. By the fact that the resist selectivity ratio as described above was obtained, dimensional change was greatly reduced compared with the past. Also, by the fact that a high silicon selectivity ratio was obtained as described above, damage to the monocrystalline silicon substrate and the impurity diffusion region was controlled to a minimum even when performing as much as 50% over-etching. Both values of the abovementioned selection ratios were equal to the selection ratios when having used an etching gas with added accumulating gas containing H, such as  $\text{C}_3\text{F}_8/\text{C}_2\text{H}_4$ . However, in the present invention, because  $\text{H}^+$  was not produced in the plasma, the substrate damage which was evaluated by sample wafer method was controlled to about 1/2 that of the past. Also, upon having observed the section of the wafer after etching by transmission electron microscope, the crystal strain which was seen characteristically in the surface layer of the



impurity diffusion region when etching was performed with an etching gas containing H in the past was not seen at all in the present working example.

For comparison, etching was performed under the same discharge conditions using  $C_3F_8$ , being a saturated chain fluorocarbon compound, in place of the  $C_3F_6$  described above, but the wafer had to be cooled to  $0^\circ C$  in order to obtain equal selectivity ratios. This is because the  $C_3F_8$  did not produce carbon polymers and only the  $c-C_4F_6$  was involved in their formation, and therefore in order to cause the carbon polymers to be accumulated with good efficiency, the temperature of the wafer had to be made  $20^\circ C$  lower.

/6

#### Working Example 2

The present working example also is an example of etching of a  $SiO_2$  interlayer insulation film using a mixed gas of  $C_3F_6$  and  $c-C_4F_6$  in the same manner as in Working Example 1. However, in order to further improve the selectivity with respect to the monocrystalline silicon substrate being the undercoating, the flow ratio between the  $C_3F_6$  and the  $c-C_4F_6$  was changed between the just-etching process and the over-etching process. The wafer used in the present working example is the same as the one used in Working Example 1. The abovementioned wafer was set on the magnetron RIE apparatus, and the  $SiO_2$  interlayer insulation film first was etched up to the vicinity of just-etching under conditions of  $C_3F_6$  flow rate 46 SCCM,  $c-C_4F_6$  flow rate 4 SCCM, gas pressure 2 Pa, RF power density  $2.0\text{ W/cm}^2$ , magnetic strength 150 Gauss, and wafer temperature  $30^\circ C$  as one example. So-called just-etching here indicates the state when the monocrystalline silicon substrate of the undercoating

first is exposed on the wafer surface.

Next, over-etching was performed under conditions of  $C_3F_6$  flow rate 30 SCCM,  $c-C_4F_6$  flow rate 20 SCCM, gas pressure 2 Pa, RF power density  $1.5 \text{ W/cm}^2$ , magnetic strength 150 Gauss, and wafer temperature  $30^\circ\text{C}$  as one example. The progress of the etching reaction and the mechanism of accumulation of carbon polymers in each of the processes described above basically were as described in Working Example 1. However, in the over-etching process, the flow rate of the  $c-C_4F_6$  was greatly increased compared with the process up to just-etching, the  $F^{[illegible]}$  was relatively reduced, and conditions for promoting the accumulation of carbon polymers were set. Moreover, the RF power density was lowered, and the injected ion energy was reduced. As a result, sufficiently high selectivity was achieved despite that the wafer temperature was higher than Working Example 1.

Above, the present invention was explained based on two working examples, but the present invention is not limited whatsoever to these working examples, for example,  $O_2$  may be added to the etching gas for the purpose of control of the etching speed, or noble gases such as He and Ar may be suitably added in the expectation of sputtering effect, diluting effect, cooling effect, and the like. Furthermore, the etched material is not limited to the  $SiO_2$  described above, and it also may be PSG, BSG, BPSG, AsSG, AsPSG, AsBSG, SiN, and the like.

(Effects of the Invention)

As is clear from the above explanation, in the present invention, etching of a silicon compound layer is performed using an etching gas composed by adding an unsaturated cyclic fluorocarbon compound to an

unsaturated chain fluorocarbon compound. Such an etching gas makes high-speed etching possible by generation of large quantities of  $\text{CF}_n^+$ , and in addition, it promotes the accumulation of carbon polymers even in the vicinity of room temperature by increasing the C/F ratio, and increases the undercoating selectivity and the resist selectivity. Moreover, because compounds that can generate  $\text{H}^+$  in the plasma are not added, which is different from the means for improvement of selectivity in the past, there is no worry that defects may be caused in the silicon substrate, and light etching in order to remove damaged layers becomes unnecessary. Accordingly, the present invention is extremely well-suited in the manufacture of semiconductor devices which are designed to minute design rules and have a high degree of integration and high performance.